

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

17.04.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 4月18日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-116555

[ST.10/C]:

[JP2002-116555]

出 願 人

Applicant(s):

日本電池株式会社

REC'D 13 JUN 2003

WIPO

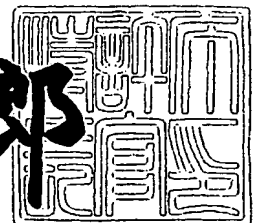
PCT

PRIORITY  
DOCUMENTSUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 5月27日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3038869

【書類名】 特許願

【整理番号】 P110753NHA

【提出日】 平成14年 4月18日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 04/58

【発明者】

【住所又は居所】 京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町'1 番地 日本電池株式会社内

【氏名】 長嶋 聡

【特許出願人】

【識別番号】 000004282

【氏名又は名称】 日本電池株式会社

【代理人】

【識別番号】 100096840

【弁理士】

【氏名又は名称】 後呂 和男

【電話番号】 052-533-7181

【選任した代理人】

【識別番号】 100097032

【弁理士】

【氏名又は名称】 ▲高▼木 芳之

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 018898

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9804405

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 正極活物質、およびそれを用いた非水電解質二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$  (但し、MはAl、Mn、Ti、Mgから選ばれる少なくとも1種の元素、 $0.95 \leq x + y + z \leq 1.05$ 、 $0.5 \leq x \leq 0.9$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.3$ ； $0 \leq z \leq 0.2$ ) で表されるリチウム含有複合酸化物からなる正極活物質であって、

前記リチウム含有複合酸化物は、特性X線としてCuK $\alpha$ 線を用いた粉末X線回折法による $2\theta = 65 \pm 1^\circ$ における回折ピークの半値幅が $0.13^\circ$ 以上 $0.20^\circ$ 以下であり、

かつ、 $2\theta = 19 \pm 1^\circ$ における回折ピークの強度の $2\theta = 45 \pm 1^\circ$ における回折ピークの強度に対する比率が1.2以上1.8以下であることを特徴とする正極活物質。

【請求項2】 一般式  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$  (但し、MはAl、Mn、Ti、Mgから選ばれる少なくとも1種の元素、 $0.95 \leq x + y + z \leq 1.05$ 、 $0.5 \leq x \leq 0.9$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.3$ ； $0 \leq z \leq 0.2$ ) で表されるリチウム含有複合酸化物を正極活物質として用いた非水電解質二次電池であって

前記リチウム含有複合酸化物は、特性X線としてCuK $\alpha$ 線を用いた粉末X線回折法による $2\theta = 65 \pm 1^\circ$ における回折ピークの半値幅が $0.13^\circ$ 以上 $0.20^\circ$ 以下であり、

かつ、 $2\theta = 19 \pm 1^\circ$ における回折ピークの強度の $2\theta = 45 \pm 1^\circ$ における回折ピークの強度に対する比率が1.2以上1.8以下であることを特徴とする非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、非水電解質二次電池用の正極活物質、およびそれを用いた非水電解質二次電池に関する。

## 【 0 0 0 2 】

## 【従来の技術】

従来、非水電解質二次電池用の正極活物質としては、層状構造を有するコバルト酸リチウムが用いられている。このコバルト酸リチウムは、電位平坦性に優れ、取り扱いに優れる一方、深い充電を行うと層構造が崩れるために容量劣化を引き起こしやすいという性質を有している。

## 【 0 0 0 3 】

また、このコバルト酸リチウムに替わりうる材料の一つとして、コバルト酸リチウムと同様に層状構造を有するニッケル酸リチウムが挙げられる。このニッケル酸リチウムは、深い充電が可能で高容量を実現できる一方、安定性に欠けるといいう性質を有する。

## 【 0 0 0 4 】

このため、双方の欠点を改善できる正極活物質として、リチウムコバルト複合酸化物とリチウムニッケル複合酸化物との固溶体を創製する試みがなされている。このような技術としては、例えば特開平 2 0 0 1 - 3 5 4 9 2 公報に開示されたものがある。

## 【 0 0 0 5 】

## 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記した正極活物質の容量特性、サイクル特性、安定性等はいまだ不十分なものであり、実用化に耐えるものではなかった。

## 【 0 0 0 6 】

本発明は、上記した事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、高容量化および長寿命化を実現可能な正極活物質、およびそれを用いた非水電解質二次電池を提供することにある。

## 【 0 0 0 7 】

## 【課題を解決するための手段】

一般に、コバルト酸リチウムは、結晶性が高いほど容量が高いと考えられている。しかし、結晶性が極度に高くなると、かえって相転移を起こしやすくなる場合がある。これは、充電時にリチウムが脱ドーブすることによる層構造の歪みが

起こりやすくなるためであると考えられる。

【0008】

一方、コバルトとニッケルとを固溶させた複合酸化物においては、結晶構造には僅かな崩れが生じており、ニッケル原子がリチウム面に僅かに配列している。そして、充電時にリチウムが脱ドーブする際に、このニッケル原子が柱の役割を果たすことにより、層構造の歪みが抑制されるものと考えられる。

【0009】

このことから、高容量化および長寿命化を実現可能な固溶体を創製するためには、結晶性の高さと、ニッケル原子が置換されることによる層構造の崩れとのバランスを指標とすることが有効であると考えられる。そして、このバランスの指標としては、X線回折法により得られたピークの強度比を利用することができる。すなわち、(003)面に基づく回折ピークは結晶性が高い場合に強く現れる。一方、(104)面に基づく回折ピークは結晶構造の崩れを反映している。したがって、この2つの回折ピークのピーク強度を指標として、高容量化および長寿命化のために好適な複合酸化物の構成を見出すことが可能となる。本発明者は、鋭意研究の結果、(003)面に基づく回折ピークの強度の(104)面に基づく回折ピークの強度に対する比率が所定の範囲にある複合酸化物が、優れた容量特性およびサイクル特性を実現できる正極活物質となることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】

すなわち、本発明は一般式  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$  (但し、MはAl、Mn、Ti、Mgから選ばれる少なくとも1種の元素、 $0.95 \leq x+y+z \leq 1.05$ 、 $0.5 \leq x \leq 0.9$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.3$ ； $0 \leq z \leq 0.2$ ) で表されるリチウム含有複合酸化物からなる正極活物質であって、前記リチウム含有遷移金属酸化物は、特性X線としてCuK $\alpha$ 線を用いたX線回折法による  $2\theta = 65 \pm 1^\circ$  における回折ピークの半値幅が  $0.13^\circ$  以上  $0.20^\circ$  以下であり、かつ、 $2\theta = 19 \pm 1^\circ$  における回折ピークの強度の  $2\theta = 45 \pm 1^\circ$  における回折ピークの強度に対する比率が1.2以上1.8以下であることを特徴とする。

【0011】

上記一般式  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$  で表されるリチウム含有複合酸化物においては、元素Mは含まれていなくても（すなわち、 $z=0$ であっても）構わない。また、元素Mとしては単一の元素が含まれていてもよく、複数種が含まれていてもよい。特に、元素MがAlである場合には、耐熱性に優れるため電池の安全性を向上できる、電池の充放電サイクル安定性を向上できる、急速充放電における容量低下を抑制できる、という利点がある。また、元素MがMnの場合には、耐熱性に優れるため電池の安全性を向上できるという利点がある。更に、元素MがTi又はMgの場合、電池の充放電サイクル安定性を向上できる、放電電圧を高くできる、という利点がある。特に、本発明において、元素Mは、Al及びMnの少なくとも一種の元素であることが好ましい。

## 【0012】

また、上記一般式において、 $x$ は0.5以上0.9以下であることが好ましい。 $x$ が0.5未満であると、電池の初期容量が低下するため好ましくない。一方、 $x$ が0.9を超えると、電池の熱安定性が低下したり、充放電サイクル耐久性が低下するため好ましくない。より好ましくは、 $0.70 \leq x \leq 0.85$ である。

## 【0013】

また、 $y$ は0.05以上0.3以下であることが好ましい。 $y$ が0.05未満であると、電池の熱安定性が低下したり、充放電サイクル耐久性が低下するため好ましくない。一方、 $y$ が0.3を超えると、電池の初期容量が低下するため好ましくない。より好ましくは、 $0.10 \leq y \leq 0.20$ である。

## 【0014】

また、 $z$ は、元素の種類により異なり一概に限定できないが、好ましくは、 $0.005 \leq z \leq 0.10$ である。

## 【0015】

本発明のリチウム含有複合酸化物は、CuK $\alpha$ 線を用いた粉末X線回折において、 $2\theta = 65 \pm 1^\circ$ における(110)面に基づく回折ピークの半値幅が、 $0.13 \sim 0.20^\circ$ の範囲にあるものである。ここで、(110)面に基づく回折ピークの半値幅はリチウム含有複合酸化物の結晶子径を反映し、半値幅が大き

いほど結晶子径は小さくなる関係にあると思われる。半値幅が $0.13^{\circ}$ 未満であると、正極活物質として用いた電池の充放電サイクル耐久性、初期容量、平均放電電圧、あるいは安全性が低下するため好ましくない。一方、半値幅が $0.20^{\circ}$ を超えると、電池の初期容量、安全性が低下するため好ましくない。より好ましくは、 $0.14^{\circ}$ 以上 $0.17^{\circ}$ 以下である。

## 【0016】

さらに、このリチウム含有複合酸化物は、 $2\theta = 19 \pm 1^{\circ}$ における回折ピークの強度（以下、 $I(003)$ と記載することがある）の $2\theta = 45 \pm 1^{\circ}$ における回折ピークの強度（以下、 $I(104)$ と記載することがある）に対する比率（ $I(003)/I(104)$ ）が、1.2以上1.8以下の範囲にあるものである。ここで、 $2\theta = 19 \pm 1^{\circ}$ における回折ピークは、 $(003)$ 面に基づくものであり、 $2\theta = 45 \pm 1^{\circ}$ における回折ピークは、 $(104)$ 面に基づくものである。 $I(003)/I(104)$ が1.8を越えると、リチウム含有複合酸化物の結晶性が高くなりすぎるため、充電時にリチウムが脱ドーブすることによる層構造の歪みが起こりやすくなり好ましくない。一方、 $I(003)/I(104)$ が1.2未満では、結晶構造の崩れが大きくなりすぎ、初期容量やサイクル特性が低下するため好ましくない。

## 【0017】

このような特性を持つリチウム含有複合酸化物は、例えば以下のようにして合成することができる。

まず、ニッケルとコバルトの共沈水酸化物を合成する。この共沈水酸化物は、例えば硫酸ニッケルおよび硫酸コバルトを所定の配合にて混合し、この溶液に水酸化ナトリウム溶液を加えることによって得られる。この共沈水酸化物にニッケル、コバルト以外の金属化合物を添加、混合する。アルミニウムを添加する場合、用いるアルミニウム化合物としては主に水酸化アルミニウム、酸化アルミニウムであり、他にも塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム、硝酸アルミニウムなどを用いることができる。マグネシウムを添加する場合は、塩化マグネシウム、水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム等を用いる。マンガンを添加する場合は、二酸化マンガン、炭酸マンガン、硝酸マンガン等を用いる。チタンを添加する場



合は、酸化チタン、塩化チタンなどを用いる。

次いで、水酸化リチウムを添加、混合することにより、前駆体とする。この前駆体を、酸素存在雰囲気下において、650～850℃の温度範囲で、3～20時間焼成することにより、希望のニッケルコバルト複合酸化物が得られる。さらに、これを分級し5～20  $\mu\text{m}$ とする。

#### 【0018】

このリチウム含有複合酸化物を正極活物質として非水電解質二次電池を製造する場合には、電池の構成や製造方法については特に制限はなく、非水電解質二次電池に通常使用されている負極、電解質、その他のものを使用して、通常の製造方法により製造を行うことができる。

#### 【0019】

#### 【発明の作用、及び発明の効果】

本発明によれば、一般式  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$  (但し、MはAl、Mn、Ti、Mgから選ばれる少なくとも1種の元素、 $0.95 \leq x+y+z \leq 1.05$ 、 $0.5 \leq x \leq 0.9$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.3$ ； $0 \leq z \leq 0.2$ ) で表され、特性X線としてCuK $\alpha$ 線を用いたX線回折法による $2\theta = 65 \pm 1^\circ$ における回折ピークの半値幅が $0.13^\circ$ 以上 $0.20^\circ$ 以下であり、かつ、 $2\theta = 19 \pm 1^\circ$ における回折ピークの強度の $2\theta = 45 \pm 1^\circ$ における回折ピークの強度に対する比率が1.2以上1.8以下であるリチウム含有複合酸化物を正極活物質とする。このような構成によれば、充電時に正極活物質からリチウムが脱ドーブする際、層構造の歪みが抑制されるため、高容量であり、かつサイクル特性に優れた非水電解質二次電池を提供することができる。

#### 【0020】

#### 【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。

#### 【0021】

#### <実施例1>

#### 1. リチウム含有複合酸化物の合成

#### 1) $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ の合成

硫酸ニッケルと硫酸コバルトを所定の配合にて溶解し、この溶液に水酸化ナトリウム溶液を添加して、ニッケルコバルト共沈水酸化物を得た。次に、この共沈水酸化物にアルミニウム化合物として水酸化アルミニウムを添加した。ここで、ニッケル、コバルト、アルミニウムの添加量は合成後の  $\text{Ni} : \text{Co} : \text{Al} = 82 : 15 : 3$  となるよう調製した。次いで、合成後のリチウムとリチウム以外の金属の比率が  $1 \leq \text{Li} / \text{M} \leq 1.01$  となるように水酸化リチウムを添加、調整した。

この前駆体を、酸素雰囲気中にて  $750^\circ\text{C}$  で 10 時間焼成し、 $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$  により示される、リチウム含有複合酸化物を得た。

## 【0022】

### 2) X線回折分析

合成された  $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$  について、株式会社リガク製 RINT2400 を用いて X 線回折測定をおこなった。X 線源は  $\text{Cu K}\alpha$  (波長  $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ ) を用いて、管電圧、電流はそれぞれ  $50 \text{ kV}$ 、 $200 \text{ mA}$  とし、発散スリット  $1.0^\circ$ 、散乱スリット  $1.0^\circ$ 、受光スリット  $0.15 \text{ mm}$  とした。測定した反射角度は  $10^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$ 、走査角度は  $0.04^\circ$  で測定した。得られた X 線回折の反射ピークに対してバックグラウンド除去、 $\text{K}\alpha 2$  除去等の処理をおこなった。 $\text{K}\alpha 2$  ピークの除去は  $\text{K}\alpha 2 / \text{K}\alpha 1 = 0.498$  の割合でおこなった。

## 【0023】

### 2. 非水電解質二次電池の作製

#### 1) 正極の作製

上記 1. で得られた  $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$  を正極活物質とし、この正極活物質に対して結着剤としてポリフッ化ビニリデンを、導電剤としてアセチレンブラックを重量比  $87 : 8 : 5$  の割合で混合し、正極合剤ペーストを調製した。このペーストを、厚さ  $20 \mu\text{m}$  のアルミニウム箔からなる集電体の両面に均一に塗布し、乾燥、プレスした後に裁断して、帯状の正極シートを作製した。

## 【0024】

## 2) 負極の作製

負極活物質としてグラファイトを、このグラファイトに対して結着剤としてポリフッ化ビニリデンを重量比86:14の割合で混合し、負極合剤ペーストを調製した。このペーストを、厚さ10 $\mu$ mの銅箔からなる集電体の両面に均一に塗布し、上記正極シートと同様の方法により、帯状の負極シートを作製した。

## 【0025】

## 3) 電解液の調製

エチレンカーボネート、およびジエチルカーボネートを、体積比3:7の割合で混合して、非水溶媒を調製した。この非水溶媒に、電解質としてリチウム塩として $\text{LiPF}_6$ を1.2mol/lの濃度で加え、非水電解液を調製した。

## 【0026】

## 4) 電池の作製

正極シート、ポリエチレン製のセパレータ、負極シート、ポリエチレン製セパレータの順に積層したものを巻回して発電素子を作製し、角型の電池缶に収納した。この電池缶内に上記3)で調製した電解液を充填し、絶縁体を介した電池蓋により密閉して、周知の方法で角型電池を組み立てた。

## 【0027】

## 3. 正極単極試験

上記1.で得られた $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ とアセチレンブラックおよびポリビニリデンジフルオライドを所定の割合で乳鉢を用い混合したのち、15mm $\times$ 15mmのアルミメッシュ集電体に塗布、加圧し評価用の電極とした。評価は対極および参照極に金属リチウムを用いる3極式にておこなった。電解液にはエチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)の体積比1:1混合物に $\text{LiClO}_4$ を1mol/l溶解したものをを用いた。

この正極単極を用いて、充放電試験をおこなった。充放電の条件は、充電は1.0mA/cm<sup>2</sup>定電流で4.3Vまでとし、放電は1.0mA/cm<sup>2</sup>定電流で3.0Vまでとし、これを1サイクルとして50サイクル行った。そして、1

サイクル目と50サイクル目の放電容量を求め、1サイクル目の放電容量に対する50サイクル目の放電容量の比を求め、これを放電容量保持率(%)とした。

【0028】

#### 4. サイクル試験

上記2. で作成した電池について、20℃の雰囲気下、400mAの定電流で4.1Vまで充電後、4.1Vの定電圧で充電開始から3時間となるまで充電を行った。その後、この電池を400mAの定電流で2.75Vまで放電し、放電容量を測定した。これを1サイクルとして300サイクル繰り返し充放電を行い、300サイクル目の放電容量と1サイクル目の放電容量(初期放電容量)との比(放電容量保持率)で評価した。

【0029】

#### <実施例2>

実施例1の $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ に代えて、 $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ を使用した。

ニッケルコバルト共沈酸化物に水酸化アルミニウムに代えて、マンガン化合物として二酸化マンガンを添加した。この添加マンガン化合物以外は実施例1と等しい工程により、目的のリチウム含有複合酸化物 $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ を得た。

この $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ を用いて実施例1と同様にして電池を作製し、試験を行った。

【0030】

#### <実施例3>

実施例1の $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ に代えて、 $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.03}\text{O}_2$ を使用した。

ニッケルコバルト共沈酸化物に水酸化アルミニウムに代えて、チタン化合物として塩化チタンを添加した。この添加チタン化合物以外は実施例1と等しい工程により、目的のリチウム含有複合酸化物 $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.03}\text{O}_2$ を得た。

この $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.03}\text{O}_2$ を用いて実施例1と同様

にして電池を作製し、試験を行った。

#### 【0031】

##### <実施例4>

実施例1の $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ に代えて、 $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$ を使用した。

ニッケルコバルト共沈酸化物に水酸化アルミニウムに代えて、マグネシウム化合物として水酸化マグネシウムを添加した。この添加チタン化合物以外は実施例1と等しい工程により、目的のリチウム含有複合酸化物 $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$ を得た。

この $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$ を用いて実施例1と同様にして電池を作製し、試験を行った。

#### 【0032】

##### <比較例1>

$\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ の合成において、リチウムとリチウム以外の金属との比を1.03:1、焼成温度を600℃とした。その他は実施例1と等しい工程により、目的のリチウム含有複合酸化物 $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ を得た。

この $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ を用いて実施例1と同様にして電池を作製し、試験を行った。

#### 【0033】

##### <比較例2>

$\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ の合成において、リチウムとリチウム以外の金属との比を1.00:1、焼成温度を800℃、焼成時間を30時間とした。その他は実施例1と等しい工程により、目的のリチウム含有複合酸化物 $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ を得た。

この $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ を用いて実施例1と同様にして電池を作製し、試験を行った。

#### 【0034】

##### <結果と考察>

## 1. X線回折分析

実施例1で合成された $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_2$ のX線回折図を図1に示す。また、比較例1で合成された $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_2$ のX線回折図を図2に、比較例2で合成された $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_2$ のX線回折図を図3に示す。

表1にX線回折分析の結果をまとめた。なお、表1において、 $I(003)/I(104)$ は、 $2\theta = 19 \pm 1^\circ$ におけるX線回折ピークの強度の $2\theta = 45 \pm 1^\circ$ におけるX線回折ピークの強度に対する比率を示し、「半値幅」は $2\theta = 65 \pm 1^\circ$ におけるX線回折ピークの半値幅(単位:  $^\circ$ )を示す。

【0035】

【表1】

|      | 正極活物質  | $I(003)/I(104)$ | 半値幅<br>° |
|------|--|-----------------|----------|
| 実施例1 | $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ | 1.41            | 0.14     |
| 実施例2 | $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ | 1.36            | 0.19     |
| 実施例3 | $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.03}\text{O}_2$ | 1.22            | 0.19     |
| 実施例4 | $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$ | 1.51            | 0.14     |
| 比較例1 | $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ | 1.09            | 0.23     |
| 比較例2 | $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ | 2.02            | 0.19     |

【0036】

ここで用いたリチウム含有複合酸化物において、実施例1～4では、半値幅はすべて $0.13 \sim 0.20^\circ$ の範囲内にあり、また、 $I(003)/I(104)$ は $1.2 \sim 1.8$ の範囲内にあった。一方、比較例1では、半値幅は $0.23$ 、 $I(003)/I(104)$ は $1.09$ と、いずれも本発明の範囲外であった。また、比較例2では、半値幅は $0.19$ と本発明の範囲内であったが、 $I(003)/I(104)$ は $2.02$ と範囲外であった。

【0037】

## 2. 正極単極試験

正極単極試験の結果を表 2 に示し、実施例 1、比較例 1 および比較例 2 の、1 サイクル目の放電曲線を図 4 に示した。図 4 において、記号 A は実施例 1 の、記号 B は比較例 1 の、記号 C は比較例 2 の放電曲線を示す。また、実施例 2 ～ 4 の放電曲線は、実施例 1 の放電曲線とほぼ同様であった。

【0038】

【表 2】

|       | 正極活物質の比表面積、 $\text{m}^2/\text{g}$ | 放電容量、 $\text{mAh/g}$ |          | 放電容量保持率、% |
|-------|-----------------------------------|----------------------|----------|-----------|
|       |                                   | 1 サイクル目              | 50 サイクル目 |           |
| 実施例 1 | 0.47                              | 172                  | 166      | 96.5      |
| 実施例 2 | 0.40                              | 171                  | 161      | 94.2      |
| 実施例 3 | 0.53                              | 160                  | 152      | 95.0      |
| 実施例 4 | 0.47                              | 174                  | 165      | 94.8      |
| 比較例 1 | 0.34                              | 156                  | 114      | 73.1      |
| 比較例 2 | 0.71                              | 198                  | 165      | 83.3      |

【0039】

表 2 と図 4 とから、つぎのようなことが明らかとなった。1 サイクル目の放電容量は、比較例 2 の方が実施例 1 ～ 4 よりも大きく、比較例 1 は最も小さくなった。しかし、放電容量保持率は、実施例 1 ～ 4 ではすべて 94 % 以上となったのに対し、比較例 1 および比較例 2 では 85 % 以下であった。

【0040】

### 3. サイクル試験

実施例 1 ～ 4、比較例 1 および 2 の非水電解質二次電池のサイクル試験結果を図 5 および図 6 に示した。図 5 は充放電サイクル数と放電容量の関係を、また、図 6 は充放電サイクル数と放電容量維持率の関係を示す。なお、図 5 および図 6 において、記号○は実施例 1 を、記号□は実施例 2 を、記号△は実施例 3 を、記号▽は実施例 4 を、記号●は比較例 1 を、記号■は比較例 2 を示す。

図 5 および図 6 から、つぎのようなことが明らかとなった。サイクル数と放電

容量との関係では、約 180 サイクルまでは、比較例 2 の放電容量が最も大きく、比較例 1 の放電容量が最も小さくなったが、300 サイクル目では、実施例 1 ～ 4 の放電容量の方が、比較例 1 および比較例 2 よりも大きくなった。

また、サイクル数と放電容量維持率との関係では、実施例 1 ～ 4 の方が比較例 1 および比較例 2 よりも大きく、実施例 1 ～ 4 では 300 サイクル目の放電容量維持率は 90 % 以上となった。

#### 【0041】

以上の結果から明らかなように、非水電解質二次電池において、本発明のリチウム含有複合酸化物を正極活物質として使用することにより、充電時に正極活物質からリチウムが脱ドーブする際、層構造の歪みが抑制されるため、優れた容量特性およびサイクル特性が得られる。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【図 1】

実施例 1 で合成されたりチウム含有複合酸化物の X 線回折図

##### 【図 2】

比較例 1 で合成されたりチウム含有複合酸化物の X 線回折図

##### 【図 3】

比較例 2 で合成されたりチウム含有複合酸化物の X 線回折図

##### 【図 4】

実施例 1、比較例 1 および比較例 2 における、1 サイクル目の放電曲線を示す図

##### 【図 5】

サイクル試験における充放電サイクル数と放電容量の関係を示す図

##### 【図 6】

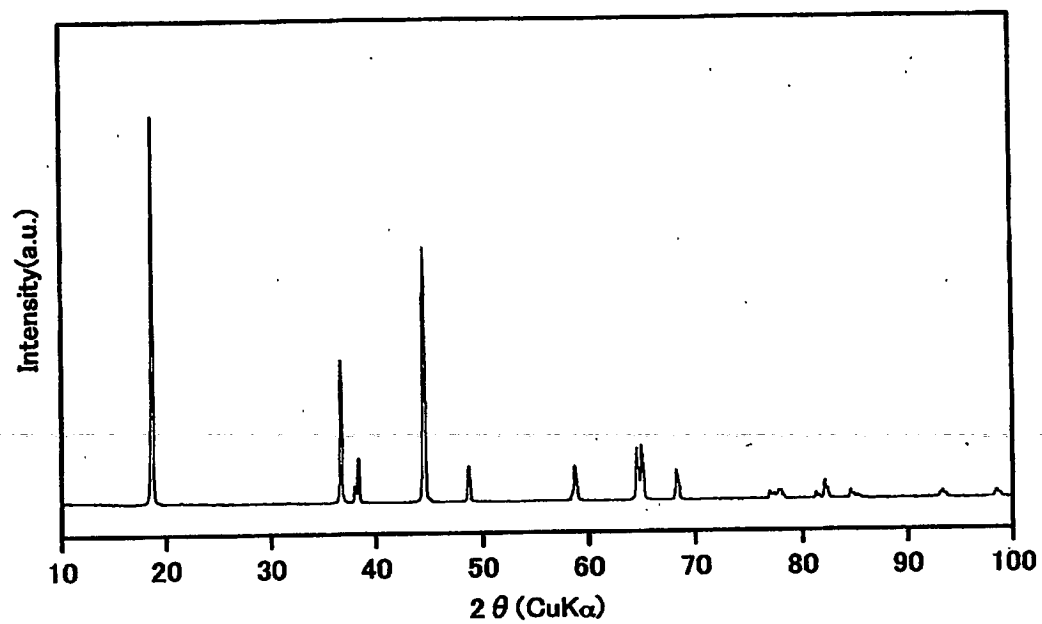
サイクル試験における充放電サイクル数と放電容量維持率の関係を示す図



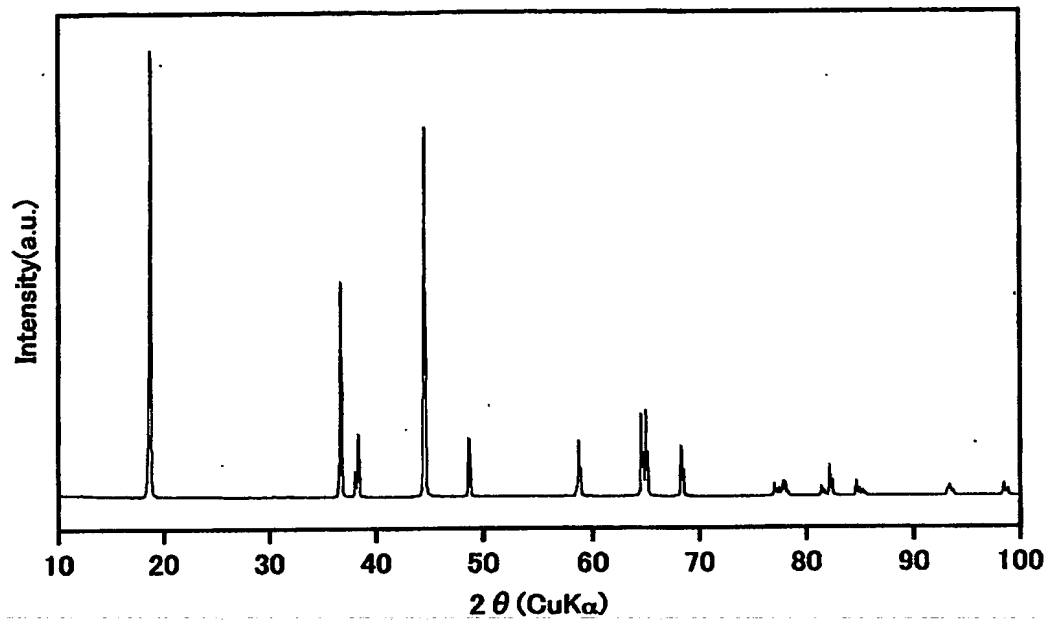
【書類名】

図面

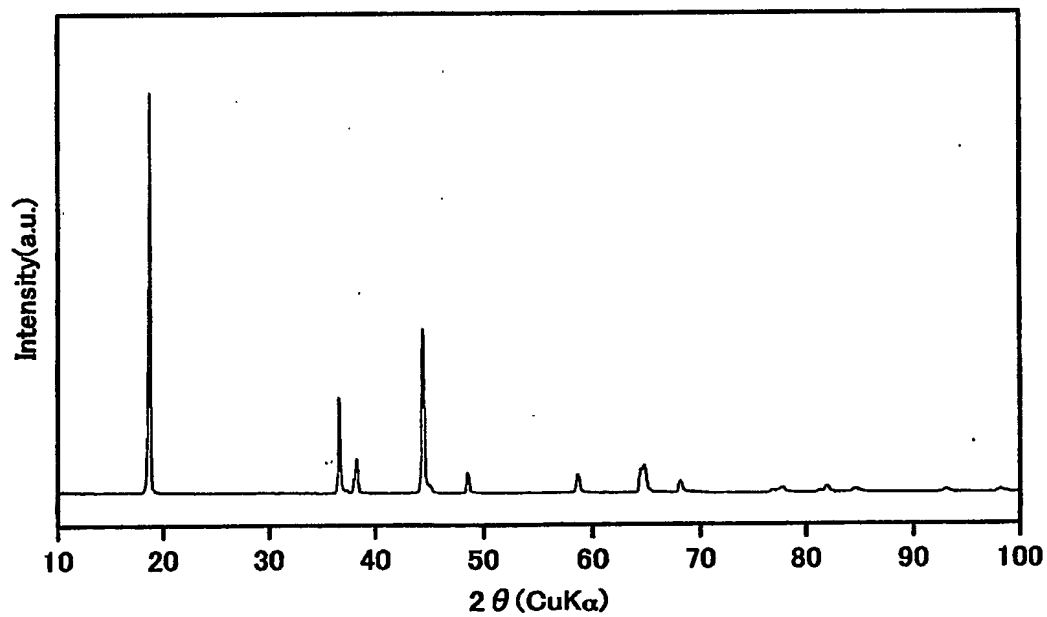
【図1】



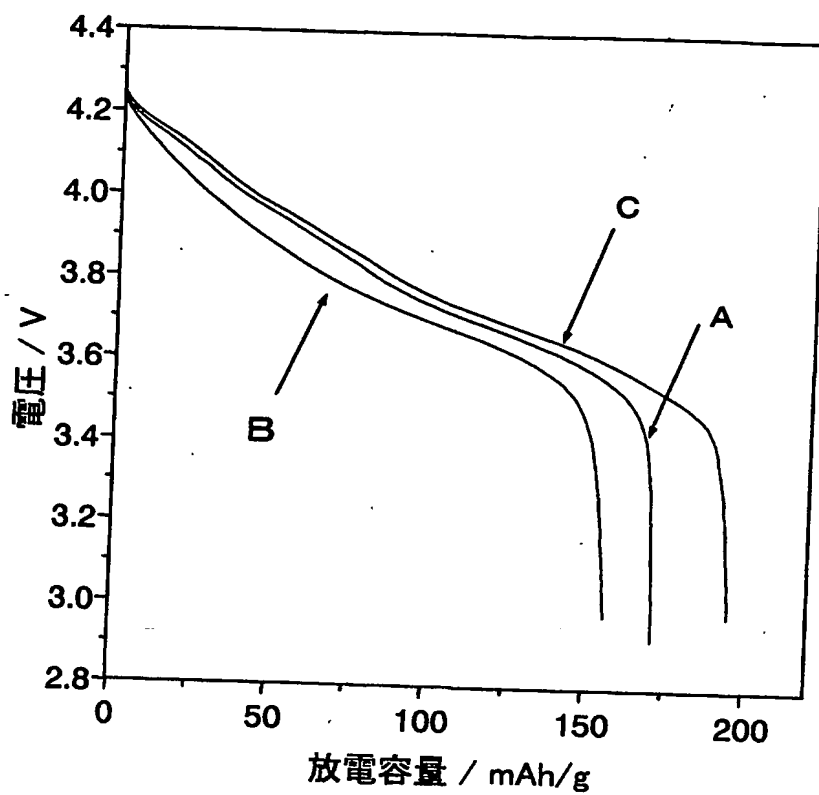
【図2】



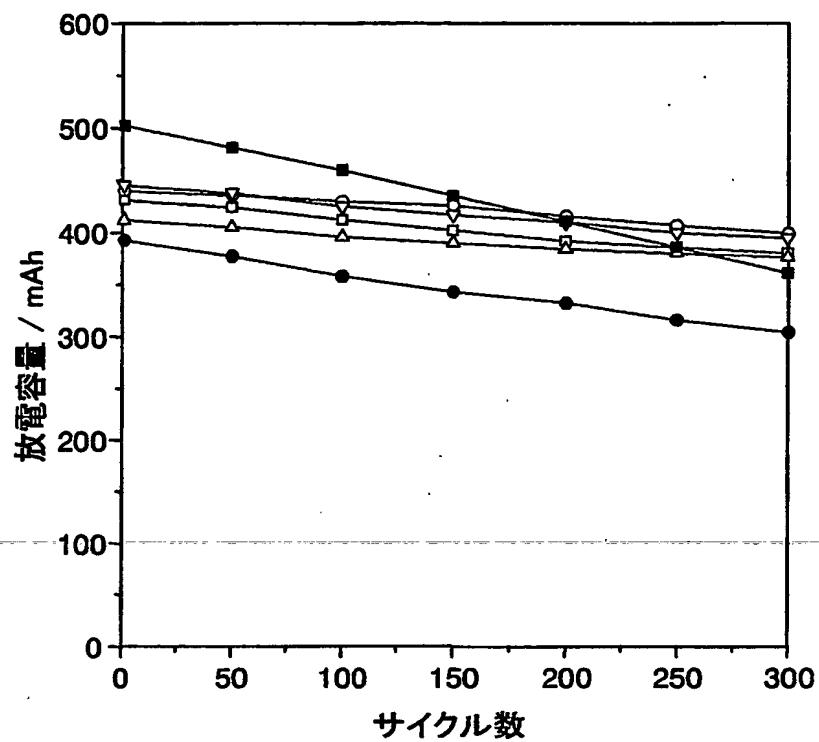
【図3】



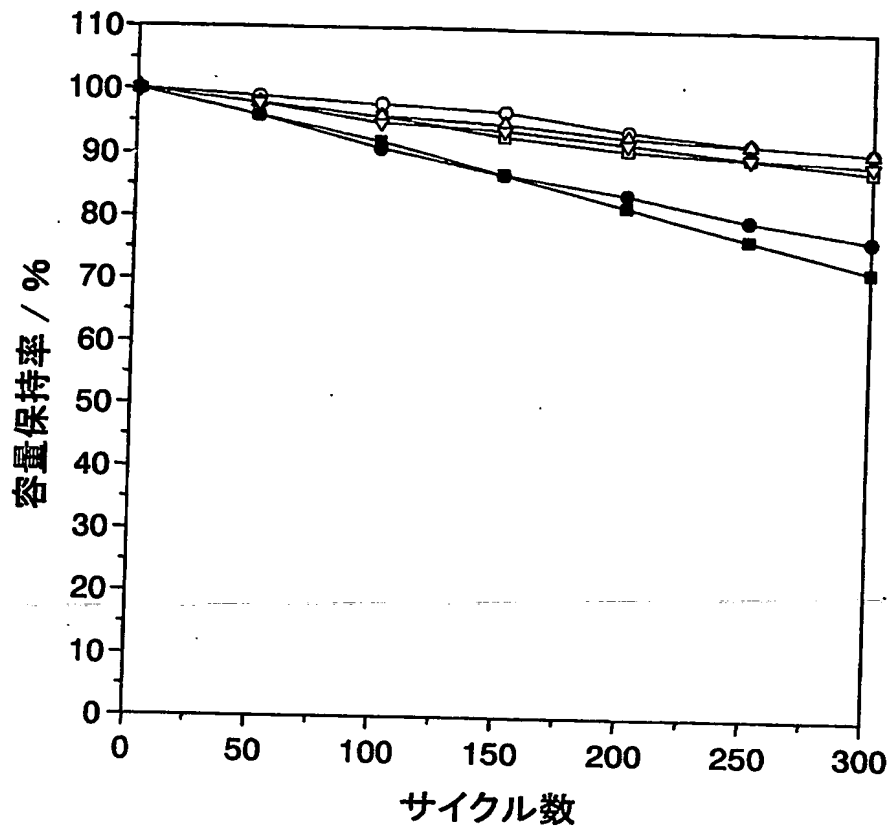
【図4】



【図5】



【図 6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高容量化および長寿命化を実現可能な正極活物質、およびそれを用いた非水電解質二次電池を提供することにある。

【解決手段】 一般式  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$  (但し、MはAl、Mn、Ti、Mgから選ばれる少なくとも1種の元素、 $0.95 \leq x+y+z \leq 1.05$ 、 $0.5 \leq x \leq 0.9$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.3$ ； $0 \leq z \leq 0.2$ ) で表され、特性X線としてCuK $\alpha$ 線を用いたX線回折法による  $2\theta = 65 \pm 1^\circ$  における回折ピークの半値幅が  $0.13^\circ$  以上  $0.20^\circ$  以下であり、かつ、 $2\theta = 19 \pm 1^\circ$  における回折ピークの強度の  $2\theta = 45 \pm 1^\circ$  における回折ピークの強度に対する比率が1.2以上1.8以下であるリチウム含有複合酸化物を正極活物質とする。これにより、高容量であり、かつサイクル特性に優れた非水電解質二次電池を提供することができる。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004282]

1. 変更年月日 1990年 8月 9日

[変更理由] 新規登録

住 所 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地

氏 名 日本電池株式会社